

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009090881 **Image available**
WPI Acc No: 1992-218302/ 199227
XRAM Acc No: C92-098804

Pre-extended bisphenol-A diglycidyl ether - by reaction of bisphenol-A diglycidyl ether with dithiol or mercapto-carboxylic acid, followed by reaction with bisphenol-A

Patent Assignee: CIBA GEIGY AG (CIBA)
Inventor: HOFER A; SCHNEIDER H; WEGMANN A; WOLF J P
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4141858	A	19920625	DE 4141858	A	19911218	199227 B

Priority Applications (No Type Date): CH 904080 A 19901221

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4141858	A		10	C08G-059/14	

Abstract (Basic): DE 4141858 A

Bisphenol A glycidyl ether pre-extended with a dimercapto cpd. or a mercapto-carboxylic acid and Bisphenol A is obtd. by reaction of 1 epoxide-equiv. of diglycidyl ether(s) of formula (II) at 100-250 deg.C. in the presence of a quat. ammonium salt (III) with 0.01-0.2 SH-equiv. of a cpd. of formula HS-R-SH (IV) or 0.01-0.2 SH- and COOH-equiv. of a cpd. of formula HS-R1-COOH (V), followed by reaction at 100-250 deg.C. with 0.3-0.95 OH-equiv. of Bisphenol A; total SH, COOH and OH gps. equiv. = 0.45-0.96 per 1 epoxide equiv.; n = 0 or 0.1-5; R, R' = 2-60C aliphatic residue. Also claimed is the above process.

(III) is pref. a quat. pyrrolidinium, piperidinium or morpholinium salt; R is a 4-20C aliphatic gp., opt. contg. ether O, and pref. (IV) is dithioglycol, 1,6-hexanedithiol, tri-, hexa- or nona-glycoldimercaptan, or poly-THF-dimercaptan with mol. wt. 1000; R' = 2-12C aliphatic gp., and pref. (V) is thioglycolic, 3-mercaptopropionic, 5-mercaptoprovaleric or 11-mercaptopundecanoic acid; amts. of (IV) or (V) and Bisphenol A are such that the total equiv. ratio is as above, pref. 0.70-0.96 total SH/COOH/OH equivs. to 1 epoxide equiv..

USE/ADVANTAGE - (I) are useful, with epoxide hardeners or with di- or poly-isocyanates, for the prodn. of moulded prods. or coatings, esp. surface coatings (claimed). Provides pre-extended Bisphenol A diglycidyl ethers with low, stable viscosity, stable epoxide no. and relatively high reactivity.

Dwg.0/0

Title Terms: PRE; EXTEND; BISPENOL-A; DI; GLYCIDYL; ETHER; REACT;
BISPENOL-A; DI; GLYCIDYL; ETHER; DI; THIOL; MERCAPTO; CARBOXYLIC; ACID;
FOLLOW; REACT; BISPENOL-A

Derwent Class: A21; A82; G02

International Patent Class (Main): C08G-059/14

International Patent Class (Additional): C08G-059/06; C08L-063/02;
C09D-163/02; C09D-175/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-A02; A10-E07; A10-E24; A12-B01L; A12-S;
G02-A02G; G02-A05

Plasdoc Codes (KS): 0013 0035 0036 0037 0203 0204 0224 0226 1276 1277 1279
1280 1359 1373 1517 1601 1672 1731 1999 2002 2014 2020 2022 2043 2065
2177 2178 2197 2198 2207 2285 2299 2302 2318 2378 2427 2439 2493 2507
2545 2556 2559 2572 2574 2585 2595 2608 2609 2614 2617 2622 2628 2654

B1

2718 2728 3003 3183 3217 3252 3267 3317

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 028 05- 075 080 13- 139 140 147 148 180 185 186 199 203 213
214 216 220 221 226 228 231 239 240 250 263 293 299 31- 311 316 332
335 336 341 359 398 400 427 431 44& 47& 473 476 477 51& 512 516 523
532 536 54& 541 546 548 549 551 552 553 556 560 561 566 57& 575 583
589 596 597 600 681 688 689 692 720 724 726

Derwent Registry Numbers: 0304-U; 0836-U; 1455-U; 1711-U; 5341-U; 5345-U

? logoff

04nov05 09:59:59 User147493 Session D3672.2

Sub account: 3787.1002-000 SGD/RCH



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 41 858 A 1**

⑤ Int. Cl.⁵:
C 08 G 59/14
C 08 G 59/06
C 08 L 63/02
C 09 D 163/02
C 09 D 175/04
// C 08 G 59/66, 18/58,
C 08 J 5/00, C 09 J
163/02, 175/04

DE 41 41 858 A 1

⑲ Aktenzeichen: P 41 41 858.1
⑳ Anmeldetag: 18. 12. 91
㉑ Offenlegungstag: 25. 6. 92

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
21.12.90 CH 4080/90

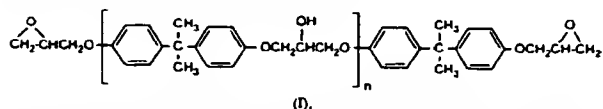
⑦① Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

⑦④ Vertreter:
Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein, F., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Hofer, Arnold, Dr., Muttentz, CH; Wolf, Jean-Pierre,
Dr., Courtaman, CH; Schneider, Hildegard, Dr., 7853
Steinen, DE; Wegmann, Alex, Dr., Allschwil, CH

⑤④ Mit Mercaptoverbindungen vorverlängerte Bisphenol A-diglycidylether

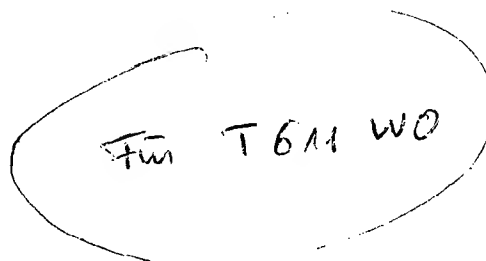
⑤⑦ Mit einer Dimercaptoverbindung oder einer Mercaptocarbonsäure und Bisphenol A vorverlängerter Bisphenol-A-diglycidylether, die dadurch erhältlich sind, indem man einen Bisphenol-A-diglycidylether der Formel I oder ein Gemisch solcher Bisphenol-A-diglycidylether



worin n Null oder eine durchschnittliche Zahl von 0,1 bis 5 darstellt, in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes erst mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II oder einer Mercaptocarbonsäure der Formel III oder einem Gemisch davon,

HS-R-SH (II), HS-R₁-COOH (III),
worin R einen aliphatischen Rest mit 2 bis 60 C-Atomen und R₁ einen aliphatischen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen bedeuten, bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umsetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt mit Bisphenol A bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umsetzt, wobei man pro 1 Epoxidäquivalent des Bisphenol-A-diglycidylethers der Formel I 0,01 bis 0,20 Mercaptogruppenäquivalente der Verbindung der Formel II oder 0,01 bis 0,20 Mercapto- und Carboxylgruppenäquivalente der Verbindung der Formel III oder des Gemisches aus Verbindungen der Formeln II und III und 0,30 bis 0,95 Hydroxylgruppenäquivalente des Bisphenols A einsetzt, und wobei die Summe der Mercapto-, Carboxyl- und Hydroxylgruppenäquivalente wenigstens 0,45 und höchstens 0,96 Äquivalente pro 1 Epoxidä-

quivalent beträgt, zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität und eine relativ hohe Reaktivität aus.



in S

DE 41 41 858 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Bisphenol-A-glycidylether, die mit einer Dimercaptoverbindung oder einer Mercaptocarbonsäure und Bisphenol A vorverlängert sind, Verfahren zu deren Herstellung, und die Verwendung der erfindungsgemäßen, vorverlängerten Bisphenol A-diglycidylether zusammen mit Epoxidharz-

härtungsmitteln zur Herstellung von Formstoffen oder Beschichtungen, insbesondere für Oberflächenbeschichtungen.

Es ist bekannt, beispielsweise aus dem US-Patent 36 34 323, Diglycidylether mit Bisphenolen, beispielsweise Bisphenol A, so umzusetzen, daß vorverlängerte, noch härtbare Epoxidharze erhalten werden. Diese Harze haben aber den Nachteil, daß ihre organischen Lösungen hochviskos sind und zur Herstellung von Lacken daraus viel Lösungsmittel benötigt wird.

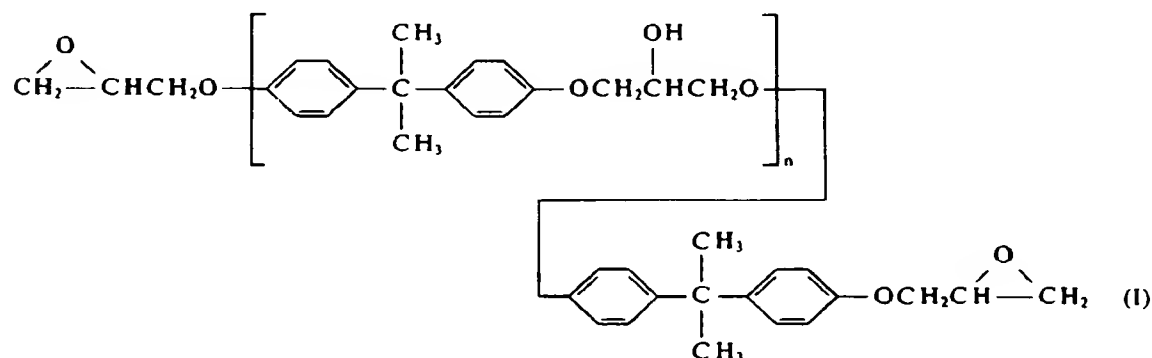
Es ist ferner aus dem DD-Patent 2 32 057 bekannt, Diglycidylether von Bisphenolen durch Umsetzung von Dimercaptanen so vorzuverlängern, daß Epoxidharze mit zwei Glycidylendgruppen erhalten werden. Nach Härtung der auf diese Weise vorverlängerten Bisphenoldiglycidylether erhält man Formstoffe und Beschichtungen mit niedrigen Glasumwandlungstemperaturen und einer geringen Chemikalienfestigkeit.

Weiterhin ist aus dem US-Patent 41 53 586 bekannt, daß man Polyepoxide, wie Bisphenol A-diglycidylether, mit Mercaptosäuren, beispielsweise Thioglykolsäure, in Gegenwart von Zinnverbindungen als Katalysator umsetzen kann, wobei Produkte mit einer bestimmten Säurezahl erhalten werden. Durch anschließendes Umsetzen dieser sauren Produkte mit Aminen erhält man ein wasserverdünnbares oder wasserlösliches Salz, das sich für die kataphoretische Lackierung eignet.

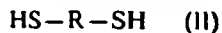
Desgleichen werden im US-Patent 42 60 720 durch Umsetzung von Polyepoxiden mit Polymercaptanen und anschließend mit Aminen Umsetzungsprodukte mit kationischen Gruppen im Molekül erhalten, so daß sich diese Umsetzungsprodukte für die kationischen Tauchlackierung eignen.

Es wurde nun gefunden, daß man durch ein zweistufiges Vorverlängern von Bisphenol-A-diglycidylethern in Gegenwart von quaternären Ammoniumsalzen mit Dimercaptoverbindungen oder Mercaptocarbonsäuren und anschließend mit Bisphenol A unter Einhaltung bestimmter Äquivalenzverhältnisse vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether erhält, die sich durch eine niedrige Viskosität und eine relativ hohe Reaktivität auszeichnen.

Gegenstand vorliegender Erfindung sind somit mit einer Dimercaptoverbindung oder einer Mercaptocarbonsäure und Bisphenol A vorverlängerte Bisphenol-A-glycidylether, die dadurch erhältlich sind, indem man einen Bisphenol-A-diglycidylether der Formel I oder ein Gemisch solcher Bisphenol-A-diglycidylether



worin n Null oder eine durchschnittliche Zahl von 0,1 bis 5 dargestellt, in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes erst mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II oder einer Mercaptocarbonsäure der Formel III oder einem Gemisch davon,



worin R einen aliphatischen Rest mit 2 bis 60 C-Atomen und R₁ einen aliphatischen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen bedeuten, bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt mit Bisphenol A bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt, wobei man pro 1 Epoxidäquivalent des Bisphenol-A-diglycidylethers der Formel I 0,01 bis 0,20 Mercaptogruppenäquivalente der Verbindung der Formel II oder 0,01 bis 0,20 Mercapto- und Carboxylgruppenäquivalente der Verbindung der Formel III oder des Gemisches aus Verbindungen der Formel II und III und 0,30 bis 0,95 Hydroxylgruppenäquivalente des Bisphenols A einsetzt, und wobei die Summe der Mercapto-, Carboxyl- und Hydroxylgruppenäquivalente wenigstens 0,45 und höchstens 0,96 Äquivalente pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

Bisphenol-A-diglycidylether der Formel I sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen DER®, EPON®, EPIKOTE®, ARALDIT® oder ERL®.

Quaternäre Ammoniumsalze stellen übliche Katalysatoren bei Vorverlängerungsreaktionen von Epoxidharzen, wie Bisphenoldiglycidylethern, dar. Als quaternäre Ammoniumsalze können zur Herstellung der erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether beispielsweise Tetramethylammoniumchlorid, Tetrabu-

tylammoniumbromid, cyclische quaternäre Ammoniumverbindungen, wie quaternäre Pyrrolidiniumsalze, wie beispielsweise N,N-Dimethylpyrrolidiniumchlorid, N-Ethyl-N-methylpyrrolidiniumjodid, N-Butyl-N-methylpyrrolidiniumbromid, N-Benzyl-N-methylpyrrolidiniumchlorid oder N-Alkyl-N-methylpyrrolidiniumbromid, quaternäre Morpholiniumsalze, wie beispielsweise N-Butyl-N-methylmorpholiniumbromid, N-Butyl-N-methylmorpholiniumjodid, N-Ethyl-N-hydroxyethylmorpholiniumjodid oder N-Allyl-N-methylmorpholiniumbromid, oder quaternäre Piperidiniumsalze, wie beispielsweise N-Methyl-N-benzylpiperidiniumchlorid, N-Methyl-N-benzylpiperidiniumbromid, N,N-Dimethylpiperidiniumjodid, N-Methyl-N-ethylpiperidiniumacetat oder N-Methyl-N-ethylpiperidiniumjodid.

Die quaternären Ammoniumsalze sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Die Herstellung von cyclischen quaternären Ammoniumverbindungen, wie die genannten quaternären Pyrrolidinium-, Morpholinium- und Piperidiniumsalze, wird in den EP-A-03 62 140, EP-A-03 62 138 und EP-A-03 14 619 näher beschrieben. Auch weitere dort beschriebene quaternäre Ammoniumsalze sind als Katalysatoren für die Herstellung der erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether geeignet.

Von den erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylethern sind solche bevorzugt, die durch Vorverlängerung in Gegenwart eines quaternären Pyrrolidiniumsalzes, quaternären Piperidiniumsalzes oder quaternären Morpholiniumsalzes erhalten werden.

Dimercaptoverbindungen der Formel II, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether verwendet werden, stellen bekannte Verbindungen dar und sind zum Teil im Handel erhältlich. Geeignete Dimercaptoverbindungen sind beispielsweise 1,4-Butandimercaptan, 1,6-Hexandimercaptan, 1,8-Octandimercaptan, 1,12-Dodecandimercaptan, 1,16-Hexadecandimercaptan, Diglykoldimercaptan, Triglykoldimercaptan, Tetraglykoldimercaptan, Hexaglykoldimercaptan, Nonaglykoldimercaptan sowie die entsprechenden oligomeren Propylenglykoldimercaptane, polymere Dimercaptodisulfide, welche unter dem Handelsnamen Thiokole® bekannt und erhältlich sind, wie Dimercaptodibutylendisulfid, Dimercaptopentahexylen-tetra-(disulfid) oder Dimercaptooctahexylen-hepta-(disulfid), Veresterungsprodukte aus Alkandiolen oder Glykolen mit Monomercaptomonocarbonsäuren, wie 1,4-Butandiol-bis-(3-mercaptopropionat), 1,6-Hexandiol-bis-(thioglykolat), 1,12-Dodecandiol-bis-(3-mercaptopropionat), Diethylenglykol-bis-(thioglykolat), Triethylenglykol-bis-(3-mercaptopropionat), 1,3-Propylenglykol-bis-(thioglykolat) oder Dipropylenglykol-bis-(thioglykolat), und Poly-(tetrahydrofuran)-dithiole, deren Herstellungen in der EP-A-03 70 446 und in der EP-A-03 70 445 beschrieben werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether sind solche, die mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II, worin R einen aliphatischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen bedeutet, vorverlängert werden, wobei besonders bevorzugte Bisphenol-A-diglycidylether solche sind, die mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II, worin R einen Ethersauerstoffatome enthaltenden aliphatischen Rest bedeutet, vorverlängert werden.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Dithioglykol, 1,6-Hexandithiol, Triglykoldimercaptan, Hexaglykoldimercaptan, Nonaglykoldimercaptan oder Poly-(tetrahydrofuran)-dimercaptan mit einem Molekulargewicht von 1000 als Verbindung der Formel II vorverlängert werden.

Die Mercaptocarbonsäuren der Formel III, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether eingesetzt werden, sind ebenfalls bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Beispielsweise eignen sich zur Vorverlängerung Thioglykolsäure, 2-Mercaptopropionsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 4-Mercaptobuttersäure, 5-Mercaptovaleriansäure, 6-Mercaptocaprinsäure, 10-Mercaptocaprinsäure, 11-Mercaptoundecansäure oder 18-Mercaptostearinsäure.

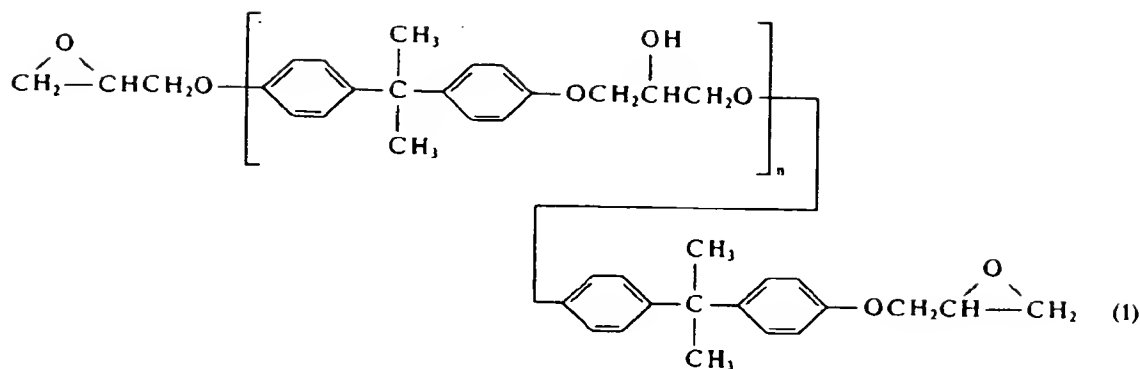
Bevorzugte, mit Mercaptocarbonsäure der Formel III vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether sind solche, worin R₁ in Formel III einen aliphatischen Rest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeutet.

Insbesondere sind solche vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether bevorzugt, die mit Thioglykolsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 5-Mercaptovaleriansäure oder 11-Mercaptoundecansäure vorverlängert werden.

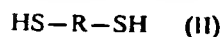
Die bevorzugten vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß bei der Vorverlängerung die Dimercaptoverbindung der Formel II oder die Mercaptocarbonsäure der Formel III und das Bisphenol A in einer solchen Menge vorliegen, daß die Summe der Mercapto-, Carboxyl- und Hydroxylgruppenäquivalente wenigstens 0,45 und höchstens 0,96 Äquivalente, insbesondere wenigstens 0,70 und höchstens 0,96 Äquivalente, pro I Epoxidäquivalent beträgt.

Die erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether können ohne oder in einem organischen Lösungsmittel hergestellt werden. Vorzugsweise arbeitet man bei der Herstellung in der Schmelze des Bisphenol-A-diglycidylethers der Formel I und gibt die übrigen Reaktionskomponenten unter Rühren bei dieser Temperatur stufenweise zu.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von mit einer Dimercaptoverbindung oder einer Mercaptocarbonsäure und Bisphenol A vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylethern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Bisphenol-A-diglycidylether der Formel I oder ein Gemisch solcher Bisphenol-A-diglycidylether



worin n Null oder eine durchschnittliche Zahl von 0,1 bis 3 darstellt, in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes erst mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II oder einer Mercaptocarbonsäure der Formel III oder einem Gemisch davon,



worin R einen aliphatischen Rest mit 2 bis 60 C-Atomen und R_1 einen aliphatischen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen bedeuten, bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt mit Bisphenol A bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt, wobei man pro 1 Epoxidäquivalent des Bisphenol-A-diglycidylethers der Formel I 0,01 bis 0,20 Mercaptogruppenäquivalente der Verbindung der Formel II oder 0,01 bis 0,20 Mercapto- und Carboxylgruppenäquivalente der Verbindung der Formel III oder des Gemisches aus Verbindungen der Formel II und III und 0,30 bis 0,95 Hydroxylgruppenäquivalente des Bisphenols A einsetzt, und wobei die Summe der Mercapto-, Carboxyl- und Hydroxylgruppenäquivalente wenigstens 0,45 und höchstens 0,96 Äquivalente pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

Vorzugsweise nimmt man die Umsetzungsreaktion im Temperaturbereich von 120° bis 200°C, insbesondere im Temperaturbereich von 140 bis 190°C, vor.

Die auf diese Weise erhaltenen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether zeichnen sich durch hohe Stabilität der Epoxidzahl und der Viskosität nach thermischer Belastung aus. Außerdem besitzen diese Harze eine für die Weiterverarbeitung günstige, niedere Viskosität.

Die erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether können mit den üblichen Härtungsmitteln für Epoxidharze, wie Dicyandiamid, Polycarbonsäuren, Polycarbonsäureanhydriden, Polyaminen, Polyaminoamiden, Addukten aus Aminen und Polyepoxiden und Polyolen, unter Bildung von Formstoffen oder Beschichtungen ausgehärtet werden.

Geeignete Polycarbonsäuren und ihre Anhydride sind beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Tetrahydro- oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, sowie die zu den oben genannten Anhydriden gehörenden Säuren.

Als Beispiele von Polyaminen, die sich als Härtungsmittel eignen, seien aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Polyamine, wie Hexamethyldiamin, Diethylentriamin, m-Xylyldiamin, Bis(4-amino-cyclohexyl)methan, m- und p-Phenyldiamin, Bis(4-aminophenyl)methan, Bis(4-aminophenyl)sulfon sowie Harnstoff-, Melamin- und Anilin-Formaldehydharze genannt. Geeignete Polyaminoamide sind z. B. solche, die aus aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten ungesättigten Fettsäuren hergestellt sind.

Als Polyolhärter kommen vor allem ein- oder mehrkernige aromatische difunktionelle Polyole in Betracht, wie Resorcin, Hydrochinon, 2,6-Dihydroxytoluol, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(hydroxyphenyl)sulfon und 4,4'-Dihydroxybiphenyl.

Gegebenenfalls können die härtbaren Gemische aus den erfindungsgemäß vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylethern und Härtungsmitteln für Epoxidharze auch Härtungsbeschleuniger, wie beispielsweise tertiäre Amine, gegebenenfalls substituierte Imidazole oder Komplexe von Aminen mit Bortrifluorid oder -chlorid, enthalten.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit auch die Verwendung der vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether zusammen mit Epoxidhärtungsmitteln zur Herstellung von Formstoffen oder Beschichtungen, insbesondere für Oberflächenbeschichtungen.

Die erfindungsgemäß vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether können aufgrund der bei der Vorverlängerung im Molekül entstandenen Hydroxylgruppen auch mit Di- oder Polyisocyanaten unter Bildung von Formstoffen oder Beschichtungen ausgehärtet werden. Als Di- oder Polyisocyanate können dabei beispielsweise Hexamethylen 1,6-diisocyanat, 2,6-Diisocyanatohexansäuremethylester, 1-Methyl-2,4-diisocyanatohexan, 2,2,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, 4,4-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3-dimethyl-diphenyl, 2,6-Diisocyanatotoluol, 2,4-Diisocyanatotoluol sowie dessen technische Gemische mit 2,6-Diisocyanatotoluol, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan sowie technische Gemische verschiedener Diisocyanatodiphenylmethane, wie der 4,4'- und 2,4'-Isomeren, urethanisiertes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, carbodiimidisiertes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, das Uretidion des 2,4-Diisocyanatotoluols, Triisocyanatotriphenylmethane, das Addukt aus Diisocyanatotoluol und Trimethylpropan, das Trimeri-

sat aus Diisocyanatotoluol, Diisocyanato-m-xylol oder N,N'-Di-(4-methyl-3-isocyanatophenyl)-harnstoff eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit auch die Verwendung der vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether zusammen mit Di- oder Polyisocyanaten zur Herstellung von Formstoffen oder Beschichtungen, insbesondere für Oberflächenbeschichtungen.

Je nach dem gewünschten Anwendungszweck formuliert man den erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether mit dem entsprechenden Härtungsmittel.

Zusätzlich kann man die Harz/Härterformulierungen vor der Härtung mit üblichen Modifikationsmitteln, wie Streckmitteln, Füllstoffen und Verstärkungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Weichmachern und Verdünnungsmitteln vermischen, wie beispielsweise Steinkohlenteer, Bitumen, Glasfasern, Kohlenstofffasern, Cellulose, Polyethylenpulver, Polypropylenpulver, Glimmer, Asbest, verschiedene Quarzmehle, Quarzgläser, Silikate, Silane, Magnesium- und Calciumcarbonat, Gips, Bentonite, Kieselsäureaerogel (Aerosil®), Lithopone, Baryt, Titandioxid, Ruß, Graphit, Eisenoxid oder Metallpulver, wie Aluminium- oder Eisenpulver. Auch kann man weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Flammenschutzmittel, wie Antimontrioxid, Thixotropiemittel, Verlaufmittel, wie Silikone, Celluloseacetobutyrat, Polyvinylbutyral, Wachse und Stearate (die teilweise auch als Formtrennmittel verwendet werden) zu den härtbaren Formulierungen zugeben.

Die Härtung der oben angegebenen Formulierungen kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bis etwa 250°C, vorgenommen werden und hängt bekanntlich vom verwendeten Härtungsmittel ab. Bei Verwendung von aliphatischen Di- bzw. Polyaminen oder Di- bzw. Polyisocyanaten kann die Härtung der vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Der Ausdruck "Härtung" bedeutet hier die Umwandlung der oben angegebenen Formulierungen in unlösliche und unschmelzbare Produkte unter gleichzeitiger Verformung zu Formteilen, wie Formkörpern, Preßlingen oder Laminaten, sowie Flächengebilden, wie Beschichtungen, Einbrennlacken oder Verklebungen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether für den Oberflächenschutz eingesetzt. Die aus den vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylethern hergestellten Lacke weisen den Vorteil auf, daß sie mit einem relativ hohen Festkörperanteil formuliert und appliziert werden können, so daß der Lösungsmittelanteil reduziert werden kann.

Beispiel I

In einem 1,5-Literkolben werden 350 g (1,89 Epoxidäquivalente) Bisphenol-A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,40 Äquivalenten/kg unter Rühren erhitzt, und bei 100°C werden 7,5 g (0,08 Mercaptoäquivalente) Triglykoldimercaptan (TGDM) zugemischt. Als Katalysator werden 0,7 ml einer 20%-igen wäßrigen Lösung von N-Ethyl-N-methylpiperidiniumjodid (0,14 g) zugesetzt, wobei die Temperatur gleichzeitig unter stetem Rühren angehoben wird. Bei 170°C werden 179 g (1,57 Hydroxyäquivalente) Bisphenol A langsam zugefügt, wonach die Temperatur bei 180°C gehalten wird. Nach etwa 2,5 Stunden beträgt der Epoxidgehalt des Reaktionsgemisches 0,43 Äquivalente/kg, wie durch Titration ermittelt wird. Die entstandene Harzschmelze wird in einem Gemisch von Xylol und 1-Methoxypropylacetat (MPA) mit einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 gelöst, wobei 536 g des Gemisches in etwa 60 Minuten zum Harz zugetropft und homogen verrührt werden, so daß eine 50 gew.-%-ige klare Harzlösung erhalten wird. Die Viskosität der Harzlösung beträgt 2550 mPa·s bei 25°C (Höppler). Nach einer Lagerdauer der Harzlösung von 30 Tagen (d) bei 40°C beträgt die Viskosität 3060 mPa·s, was einer Zunahme von 20% entspricht.

Beispiele 2 bis 21

Analog den in Beispiel 1 angegebenen Reaktionsbedingungen werden weitere mit Mercaptanen oder Mercapto-carbonsäuren und Bisphenol A vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether hergestellt. Die dabei verwendeten Verbindungen und die Eigenschaften der vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Die folgenden Mercaptoverbindungen werden eingesetzt:

Triglykoldimercaptan (TGDM)
Hexaglykoldimercaptan (HGDM)
Nonaglykoldimercaptan (NGDM)
Poly-(tetrahydrofuran)-dimercaptan mit einem MG von etwa 1000 (PTHFDM)
1,6-Hexandimercaptan (HDM)
Thiokol LP3® (Polydisulfid-dimercaptan mit einem MG von etwa 1000) (PDDM)
3-Mercaptopropionsäure (MPS)
Thioglykolsäure (TGS)
11-Mercaptoundecansäure (MUDS)
5-Mercaptovaleriansäure (MVS)
Als Katalysatoren finden folgende quaternäre Ammoniumsalze Anwendung:
Katalysator I: N-Ethyl-N-methylpiperidiniumjodid
Katalysator II: N,N-Dimethylpiperidiniumjodid
Katalysator III: N,N-Dimethylmorpholiniumchlorid
Katalysator IV: Tetramethylammoniumchlorid
Katalysator V: Tetrabutylammoniumbromid.

Tabelle 1

Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether (Harz)

	Beispiele						
	2	3	4	5	6	7	8
Bisphenol-A-diglycidylether (g)	350	350	350	350	350	350	350
Epoxidäquivalente	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89
Dimercaptan	TGDM	TGDM	HGDM	HGDM	NGDM	PTHFDM	—
Menge (g)	15,1	30,2	26,4	5,3	17,7	16,5	—
Mercaptoäquivalente	0,16	0,32	0,17	0,04	0,08	0,03	—
Mercaptocarbonsäure	—	—	—	—	—	—	MPS
Menge (g)	—	—	—	—	—	—	14,0
Mercapto-/Carboxyläquivalente	—	—	—	—	—	—	0,26
Bisphenol A (g)	169	151	169	184	178	184	156
Hydroxyläquivalente	1,48	1,32	1,48	1,62	1,57	1,61	1,37
Katalysator	I	I	I	I	II	III	I
Menge (g)	0,14	0,14	0,14	0,09	0,035	0,53	0,14
Reaktionszeit (h)	2,0	2,0	1,0	2,5	3,0	5,0	1,5
Epoxidgehalt des Harzes (Äquivalente/kg)	0,40	0,40	0,35	0,42	0,35	0,43	0,40
Xylol/MPA-Gemisch (1 : 1) zur Herstellung einer 50gew.-%igen Harzlösung (g)	534	530	545	539	546	550	522
Viskosität der Harzlösung (mPa · s)	1850	970	3690	4450	4400	3700	1270
Viskosität der Harzlösung nach Lagerung von 30 d bei 40°C (mPa · s)	2220	1200	4500	5100	5000	4300	1550
Viskositätszunahme (%)	20	24	22	15	14	16	22

[d = Tage]

Tabelle 1

Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether (Harz), Fortsetzung

	Beispiele							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Bisphenol-A-diglycidylether (g)	350	350	350	350	350	350	350	350
Epoxidäquivalente	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89
Dimercaptan	HDM	—	—	—	—	PDDM	—	—
Menge (g)	2,5	—	—	—	—	9,4	—	—
Mercaptoäquivalente	0,03	—	—	—	—	0,02	—	—
Mercaptocarbonsäure	—	MPS	TGS	MUDS	MVS	—	MPS	MUDS
Menge (g)	—	4,4	3,8	9,0	5,5	—	4,4	9,0
Mercapto-/Carboxyläquivalente	—	0,08	0,08	0,08	0,08	—	0,08	0,08
Bisphenol A (g)	184	179	179	179	179	179	179	179
Hydroxyläquivalente	1,61	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57
Katalysator	I	I	I	I	I	I	IV	V
Menge (g)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,140	175	0,28
Reaktionszeit (h)	3,0	3,0	1,5	2,5	3,5	2,0	4,0	4,0
Epoxidgehalt des Harzes (Äquivalente/kg)	0,43	0,42	0,38	0,43	0,43	0,43	0,53	0,47
Xylol/MPA-Gemisch (1 : 1) zur Herstellung einer 50gew.-%igen Harzlösung (g)	536	533	532	537	534	538	533	537
Viskosität der Harzlösung (mPa · s)	3870	2800	2780	3200	3940	4200	1140	2370
Viskosität der Harzlösung nach Lagerung von 30 d bei 40°C (mPa · s)	4290	2980	3310	3750	4340	5360	1350	2780
Viskositätszunahme (%)	11	6	19	17	10	27	19	17

Tabelle 1

Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether (Harz), Fortsetzung

	Beispiele 17	18	19	20	21	22	5
Bisphenol-A-diglycidylether (g)	350	350	350	371*)	371*)	350**)	
Epoxidäquivalente	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	0,67	10
Dimercaptan	TGDM	—	TGDM	—	—	HGDM	
Menge (g)	3,4	—	7,5	—	—	19,2	
Mercaptoäquivalente	0,04	—	0,08	—	—	0,18	
Mercaptocarbonsäure	—	MPS	—	MPS	MPS	—	
Menge (g)	—	16,9	—	16,9	16,9	—	15
Mercapto-/Carboxyläquivalente	—	0,31	—	0,31	0,31	—	
Bisphenol A (g)	1,05	77	127	162	170	3,1	
Hydroxyläquivalente	0,92	0,68	1,12	1,42	1,49	—	
Katalysator	I	I	I	I	I	V	
Menge (g)	0,053	0,053	0,07	0,18	0,18	0,10	20
Reaktionszeit (h)	1,0	0,5	1,5	2,3	3,0	0,8	
Epoxidgehalt des Harzes (Äquivalente/kg)	1,97	1,77	1,34	0,16	0,09	1,25	
Xylol/MPA-Gemisch (1 : 1) zur Herstellung einer 50gew.-%igen Harzlösung (g)	458	442	484	529	537	372	25
Viskosität der Harzlösung (mPa · s)	135	125	310	2800	2960	365	
Viskosität der Harzlösung nach Lagerung von 30 d bei 40°C (mPa · s)	150	140	365	3380	3610	435	
Viskositätszunahme (%)	17	12	18	21	22	19	30

*) mit einem Epoxidgehalt von 5,10 Äquivalenten/kg

**) mit einem Epoxidgehalt von 1,91 Äquivalenten/kg

Anwendungsbeispiel I

Durch Mischen der folgenden Bestandteile wird ein Dosenlack hergestellt, der in bekannter Weise auf Aluminium (Al) und Weißblech (WB) appliziert wird.

Harz gemäß Beispiel 10, (50%ig in Xylol/Butanol 1 : 1)	70,0 Gew.-Teile	40
BAKELITE® 100*) (Kresol-Resolharz; 50%ig in Butanol)	30,0 Gew.-Teile	
Phosphorsäure, 10%ig in 1-Methoxy-2-propanol	2,5 Gew.-Teile	
PLASTOPAL® EBS 600 B**)	2,0 Gew.-Teile	
(mit Butanol verethertes Harnstoff-Formaldehydharz, 25%ig in Butanol)		
Lösemittelgemisch aus		45
1-Methoxy-2-propanol/1-Methoxy-2-propylacetat/Methylisobutylketon (70 : 20 : 10)		
Gebrauchsfertiger Walzlack	22,0 Gew.-Teile 126,5 Gew.-Teile	
Auslaufzeit, DIN-Becher 4, 20°C (DIN 53 211)	= 71 s	
Festkörpergehalt	= 40 Gew.-%	50
*) BAKELITE 100: ex Bakelite GmbH		
**) PLASTOPAL EBS 600: ex BASF		

Einbrennbedingungen: 10 min bei 205°C

Lacktechnische Prüfung

a) Filmdicke, Untergrund Aluminium	= 15—20 µm	
Gitterschnitt (DIN 53 151)	= Gt 0	60
Schlagprüfung (Schlag auf Rückseite, 2 kp aus 80 cm Höhe, Kugeldurchmesser 2 cm) [Note] ¹⁾	= 0 (rißfrei)	
Tiefung nach ERICHSEN (DIN 53 156)	= 8,5 mm	
Dornbiegeprobe 180°, Dorn-Ø = 1 mm	= in Ordnung	
Acetonreibtest 20 ± [Note] ¹⁾	= 2 (schwer kratzbar)	65

¹⁾ Beurteilung nach DIN 53 230 gemäß 0—5 Skala

b) Untergrund Al und WB, Filmdicke

= ca. 5 µm

Faltschlagtest (ERICHSEN Mod. 471, Länge der Korrosionslinie vom Knickpunkt an)

Al

WB

= 1,4

1,1 cm

5 Dosenherstellung

= 3

2

("Weingarten-Schnellpresse", Anzahl der defekten Ecken)

Näpfchentiefzug (ERICHSEN Mod. 224/II [Note]¹⁾)

= 0

0 (keine Änderung)

Sicken (Sickenprüfgerät ERICHSEN Mod. 227,

= 1

0 (keine Änderung)

Sickentiefe: 0,5 mm) [Note]¹⁾)10 ¹⁾ Beurteilung nach DIN 53 230 gemäß 0—5 Skala

Anwendungsbeispiel II

15 In 100 Teilen der Harzlösung gemäß Beispiel 10 werden 43,5 Teile Desmodur[®] N-75 (Isocyanathärter auf Basis von 1,6-Hexamethylendiisocyanat der Firma Bayer) eingerührt. Mit einem Lösemittelgemisch bestehend aus 25 Teilen Methoxypropylacetat, 45 Teilen Xylol (Isomerengemisch) und 30 Teilen Cyclohexanon wird die Lackformulierung auf 70 ± 1 Sekunden Auslaufzeit (DIN 4 mm Becher) eingestellt, durch ein Gazetuch filtriert und anschließend mit einem Rakelgerät (75 µm Stab) auf dekapierte, entfettete Stahlblechplatten bzw. mit einem Vierfach-Filmziehrahmen (90 µm) auf gereinigte Glasplatten appliziert.

20 Die Platten werden bis zu 7 Tage bei 20°C/65% Raumfeuchtigkeit (RF) gehärtet. Die Filmdicke beträgt etwa 20 µm. Die lacktechnischen Eigenschaften sind in folgender Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

25 Lacktechnische Eigenschaften des mit einem Diisocyanat gehärteten vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylethers

Prüfung	Härtung bei 20°C/65% RF
Staubtrockenzeit ¹⁾	3 h
Aspekt ¹⁾	in Ordnung
Transparenz ¹⁾	klar
Pendelhärte nach Persoz ¹⁾) [s]	1. Tag: 135 2. Tag: 175 3. Tag: 250 7. Tag: 375
Erichsentest ²⁾ DIN 53 156 [mm]	10,0*)
Haftfestigkeit (Gitterschnitt) ²⁾ [Note] ³⁾	Gt O
Dornbiegeprüfung ²⁾	*)
[Dorn-Ø in mm]	1**)
Kochwassertest ²⁾	unverändert*)
6 h/98°C [Note] ⁴⁾	

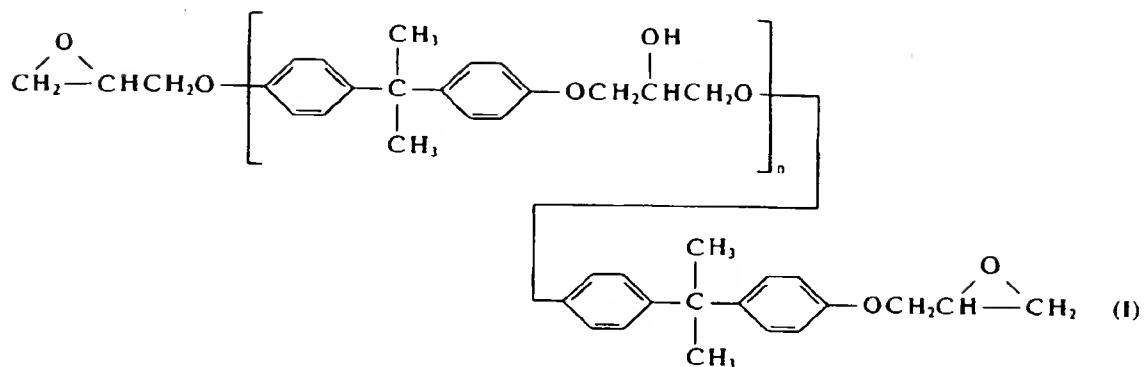
¹⁾ Glasplatte²⁾ Dekapiertes Stahlblech³⁾ nach DIN 53 151⁴⁾ nach DIN 53 230

*) nach 7 Tagen

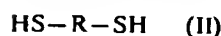
**) Note 1: Beim Biegen um einen 1-mm-Dorn entstehen keine Risse.

Patentansprüche

55 1. Mit einer Dimercaptoverbindung oder einer Mercaptocarbonsäure und Bisphenol A vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether, die dadurch erhältlich sind, indem man einen Bisphenol-A-diglycidylether der Formel I oder ein Gemisch solcher Bisphenol-A-diglycidylether



worin n Null oder eine durchschnittliche Zahl von 0,1 bis 5 darstellt, in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes erst mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II oder einer Mercaptocarbonsäure der Formel III oder einem Gemisch davon,



worin R einen aliphatischen Rest mit 2 bis 60 C-Atomen und R_1 einen aliphatischen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen bedeuten, bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt mit Bisphenol A bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt, wobei man pro 1 Epoxidäquivalent des Bisphenol-A-diglycidylethers der Formel I 0,01 bis 0,20 Mercaptogruppenäquivalente der Verbindung der Formel II oder 0,01 bis 0,20 Mercapto- und Carboxylgruppenäquivalente der Verbindung der Formel III oder des Gemisches aus Verbindungen der Formel II und III und 0,30 bis 0,95 Hydroxylgruppenäquivalente des Bisphenols A einsetzt, und wobei die Summe der Mercapto-, Carboxyl- und Hydroxylgruppenäquivalente wenigstens 0,45 und höchstens 0,96 Äquivalente pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

2. Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Vorverlängerung in Gegenwart eines quaternären Pyrrolidiniumsalzes, quaternären Piperidiniumsalzes oder quaternären Morpholiniumsalzes erhalten wurden.

3. Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II, worin R einen aliphatischen Rest mit 4 bis 20 C-Atomen bedeutet, vorverlängert werden.

4. Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II, worin R einen Ethersauerstoffatome enthaltenden aliphatischen Rest bedeutet, vorverlängert werden.

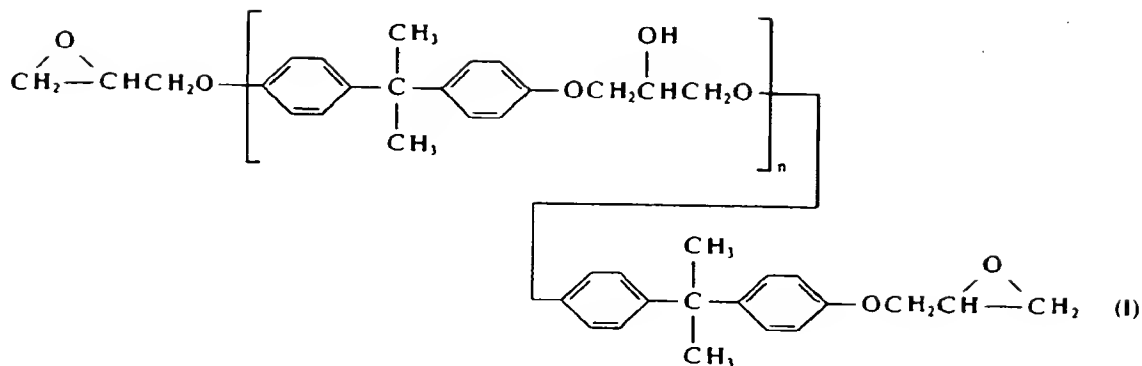
5. Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Dithioglykol, 1,6-Hexandithiol, Triglykoldimercaptan, Hexaglykoldimercaptan, Nonaglykoldimercaptan oder Poly-(tetrahydrofuran)-dimercaptan mit einem Molekulargewicht von 1000 als Verbindung der Formel II vorverlängert werden.

6. Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Mercaptocarbonsäure der Formel III, worin R_1 einen aliphatischen Rest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeutet, vorverlängert werden.

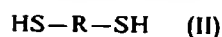
7. Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Thioglykolsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 5-Mercaptovaleriansäure oder 11-Mercaptoundecansäure als Verbindung der Formel III vorverlängert werden.

8. Vorverlängerte Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Vorverlängerung die Dimercaptoverbindung der Formel II oder die Mercaptocarbonsäure der Formel III und das Bisphenol A in einer solchen Menge vorliegen, daß die Summe der Mercapto-, Carboxyl- und Hydroxylgruppenäquivalente wenigstens 0,45 und höchstens 0,96, insbesondere wenigstens 0,70 und höchstens 0,96 Äquivalente, pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung von mit einer Dimercaptoverbindung oder einer Mercaptocarbonsäure und Bisphenol A vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylethern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Bisphenol-A-diglycidylether der Formel I oder ein Gemisch solcher Bisphenol-A-diglycidylether



worin n Null oder eine durchschnittliche Zahl von 0,1 bis 3 darstellt, in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes erst mit einer Dimercaptoverbindung der Formel II oder einer Mercaptocarbonsäure der Formel III oder einem Gemisch davon,



worin R einen aliphatischen Rest mit 2 bis 60 C-Atomen und R₁ einen aliphatischen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen bedeuten, bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt mit Bisphenol A bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C umgesetzt, wobei man pro 1 Epoxidäquivalent des Bisphenol-A-diglycidylethers der Formel I 0,01 bis 0,20 Mercaptogruppenäquivalente der Verbindung der Formel II oder 0,01 bis 0,20 Mercapto- und Carboxylgruppenäquivalente der Verbindung der Formel III oder des Gemisches aus Verbindungen der Formel II und III und 0,30 bis 0,95 Hydroxylgruppenäquivalente des Bisphenols A einsetzt, und wobei die Summe der Mercapto-, Carboxyl- und Hydroxylgruppenäquivalente wenigstens 0,45 und höchstens 0,96 Äquivalente pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

10. Verwendung der vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1 zusammen mit Epoxidhärtungsmitteln zur Herstellung von Formstoffen oder Beschichtungen, insbesondere für Oberflächenbeschichtungen.

11. Verwendung der vorverlängerten Bisphenol-A-diglycidylether gemäß Anspruch 1 zusammen mit Di- oder Polyisocyanaten zur Herstellung von Formstoffen oder Beschichtungen, insbesondere für Oberflächenbeschichtungen.